

УДК 621.62:678.546

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ НАНЕСЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ**Г.А. ВАРИКОВ; К.М. ДРОЗД***(Университет гражданской защиты МЧС Республики Беларусь, Минск);**д-р техн. наук, доц. В.И. ЖОРНИК**(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск)*

Показано, что модифицирование газопламенных полимерных покрытий на основе порошков полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и полиамида (ПА-6) дисперсностью 150...250 мкм неорганическими наполнителями (ситалл дисперсностью 100...150 мкм, алюминиевая пудра дисперсностью 10...20 мкм) способствует увеличению их адгезии к стали на 15...20%. Наиболее высокие показатели прочности сцепления (7,9...8,5 МПа) имеют покрытия на основе порошка ПЭТФ. Более рациональные с точки зрения адгезионной прочности покрытий режимы газопламенного напыления (дистанция напыления l , давление горючей смеси в камере сгорания P) находятся в пределах: $P = 0,30$ МПа, $l = 200...220$ мм для покрытий на основе порошка ПЭТФ; $P = 0,30$ МПа, $l = 170...180$ мм для покрытий на основе порошков ПЭВД и ПА-6.

Ключевые слова: полимерные покрытия, газопламенное напыление, микроразмерный наполнитель, режимы напыления, адгезионная прочность.

Введение. Работоспособность изделий с покрытиями в значительной степени определяется прочностью сцепления покрытий с основой, то есть их адгезионной прочностью. Анализ работ по изучению работоспособности изделий с полимерными покрытиями, полученными различными, в том числе и газотермическими, методами [1–4], показывает, что при всем многообразии воздействующих внешних факторов, которым подвергается в процессе эксплуатации изделий поверхность полимерного покрытия, основной причиной его разрушения является недостаточная адгезионная прочность и невысокая устойчивость адгезионных связей «полимер – металл». Основным условием работоспособности композиции «металл-полимер» является сохранение сплошности покрытия, так как образование любого сквозного дефекта в полимерном покрытии приводит к нарушению адгезионной связи и появлению коррозии металла [5].

Адгезионная прочность – многофакторный показатель, зависящий от природы полимера, основы и условий формирования покрытия. Наиболее высокой адгезионной прочностью обладают покрытия из мономерных и олигомерных пленкообразователей, превращаемые в полимерное (трехмерное) состояние непосредственно на основе. Мономеры и олигомеры в ряде случаев способны хемосорбироваться на поверхности металлов, а последующая их полимеризация или поликонденсация приводит к образованию привитых полимеров, химически связанных с основой [6].

Известно также, что увеличению гибкости цепей способствует достижение большего молекулярного контакта, а повышение полярности – усилению взаимодействия на межфазной границе. Однако для каждой полимерной системы существует оптимальная степень полярности, выше которой возрастающее диполь-дипольное взаимодействие между цепями уменьшает их адгезионную способность [7].

При этом, как отмечено в работе [6], имеется определенная корреляция адгезии с энергией связи молекул в полимере (энергией когезии): чем выше энергия когезии функциональных групп полимера, тем выше его адгезионная способность.

Рассматриваются также возможности повышения адгезии полимерных покрытий объемным модифицированием наносимого полимера [8–12]. Наполнители широко используются для изменения механических, структурных, химических и других свойств полимеров, в том числе прочности адгезионных соединений полимер-металл. Наполнители в зависимости от их природы могут как увеличивать, так и уменьшать прочность адгезионного соединения. В частности, введение частиц оксида циркония в сверхвысокомолекулярный полиэтилен повышает адгезионную прочность газопламенных полимерных покрытий в 2...4 раза [10]. Исследование влияния на когезионную и адгезионную прочность полиэфирных покрытий при введении в них двуокиси титана показало, что с увеличением содержания наполнителя до 16 об.% внутренние напряжения возрастают, а при превышении указанного уровня начинают снижаться. Установлено также, что под действием внутренних напряжений длительная адгезионная прочность снижается [12].

Цель данной работы – установление характера зависимости адгезионной прочности газопламенных полимерных покрытий с режимами напыления, грануляцией полимерного порошка и степенью модифицирования покрытия наполнителями различной природы и дисперсности.

Материалы и методика исследований. В качестве матрицы композиционного покрытия использовались гранулы полиэтилена высокого давления (ГОСТ 16337-77) производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк), полиамида ПА-6 (ТУ 6-13-3-88) производства ОАО «Азот» (г. Гродно) и полиэтилентерефталата (ГОСТ 51695-2000) производства ОАО «Могилевхимволокно», измельченные до дисперсности 30...400 мкм.

В качестве неорганических добавок использовались порошки следующих веществ: ситалл (измельченное стекло ВВС) с размером частиц 100...150 мкм и алюминиевая пудра с размером частиц 10...20 мкм. Данные неорганические добавки вводились в различных количествах в полимерный порошок и смешивались с образованием композиционного состава. Далее производилось газопламенное напыление полученной смеси на режимах, принятых для полимера. С учетом данных [8] напыление газопламенных покрытий при среднем размере частиц полимера 100...300 мкм осуществлялось в нормальном пламени (при соотношении воздуха и пропана в смеси 20/1...24/1).

Исследовалось влияние содержания наполнителя, вида полимерной матрицы и дисперсности её частиц, а также режимов напыления (дистанция, давление горючей смеси) на прочность адгезионного соединения.

Для измерения толщины полимерных покрытий использовался цифровой магнитный толщиномер МТЦ-2М, разработанный Институтом прикладной физики НАН Беларуси. Прочность сцепления покрытия с основным металлом (адгезионная прочность) определялась штифтовым методом [13].

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты исследования влияния вида и концентрации микроразмерного наполнителя на уровень адгезионной прочности композиционного полимерного покрытия свидетельствуют о том, что эта зависимость имеет экстремальный характер, при этом величина критического содержания наполнителя и для ситалла, и для алюминиевой пудры составляет примерно 15 об.%. Однако для варианта с ситаллом адгезионная прочность модифицированного покрытия оказалась несколько выше. В целом, введение микроразмерных неорганических наполнителей в полиэтилен высокого давления (ПЭВД) способствует увеличению его адгезии к стали на 15...20 % (таблица 1).

Таблица 1. – Влияние наполнителя на прочность сцепления покрытий из ПЭВД

| Наполнитель | Содержание наполнителя, об.% | Прочность сцепления, МПа |
|-------------------|------------------------------|--------------------------|
| Без наполнителя | – | 6,24 |
| Ситалл | 5 | 6,51 |
| | 10 | 7,00 |
| | 15 | 7,11 |
| | 20 | 6,65 |
| | 25 | 5,93 |
| | 30 | 5,70 |
| Алюминиевая пудра | 5 | 6,30 |
| | 10 | 6,45 |
| | 15 | 6,63 |
| | 20 | 6,29 |
| | 25 | 5,68 |
| | 30 | 5,08 |

Экспериментальные исследования по определению влияния размера частиц напыляемого полимерного материала на адгезионную прочность покрытия проводились следующим образом. На предварительно подготовленную поверхность методом газопламенного напыления наносились смеси полимерных порошков с ситаллом (10 об.%) со средним размером частиц полимера от 50 до 350 мкм при $d_{max}/d_{min}=1,5$ (здесь d_{max} и d_{min} – соответственно максимальный и минимальный размеры частиц напыляемого порошка). Толщина полимер-ситаллового покрытия составляла 0,8...1,0 мм.

Результаты экспериментальных исследований по определению влияния размера полимерных частиц на адгезию наносимого покрытия из различных полимеров представлены на рисунке 1.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при нанесении различных полимерных покрытий наибольшая адгезионная прочность достигается напылением порошков с размерами частиц в диапазоне от 100 до 300 мкм, что может быть обусловлено следующими обстоятельствами. *Во-первых*, при газопламенном напылении порошки с размерами частиц менее 100 мкм подвергаются повышенной термоокислительной деградации, что приводит к попаданию не полностью сгоревших частиц в зону контакта полимера с напыляемой поверхностью и, соответственно, способствует снижению прочности сцепления полимерного покрытия с основой. *Во-вторых*, порошки полимера с размерами частиц более 300 мкм не успевают расплавиться под действием тепла факела, что приводит к попаданию не полностью расплавленных частиц в зону контакта полимера и напыляемой поверхности и способствует снижению адгезионной прочности покрытия.

Очевидно, что при наличии в порошковой композиции крупных и мелких фракций их необходимо классифицировать на более узкий размерный диапазон, поскольку нагрев и оплавление крупных и мелких полимерных частиц происходит неравномерно: крупные частицы не успевают полностью расплавиться, а мелкие сгорают. Это приводит к возникновению в напыляемом покрытии внутренних напряжений, появлению трещин и, как следствие, снижению адгезионной прочности покрытия.

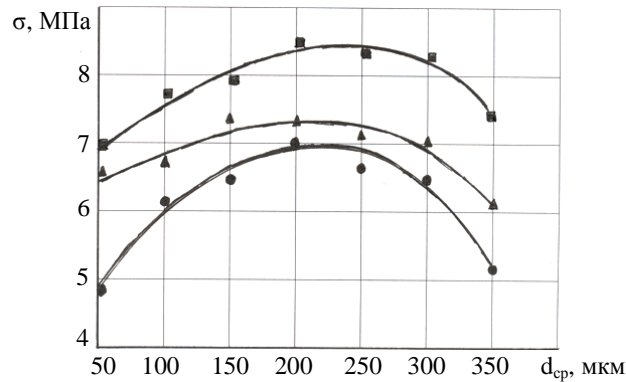


Рисунок 1. – Зависимость прочности σ сцепления покрытий от среднего размера d частиц порошков полиэтилентерефталата (■), полиэтилена (▲) и полиамида (●)

Результаты экспериментальных исследований по определению оптимального фракционного диапазона полимерных порошков со средним размером частиц от 100 до 300 мкм, представленные на рисунке 2, свидетельствуют о том, что максимальная прочность сцепления покрытий с основой наблюдается для соотношения $d_{max}/d_{min} < (1,8...2,0)$.

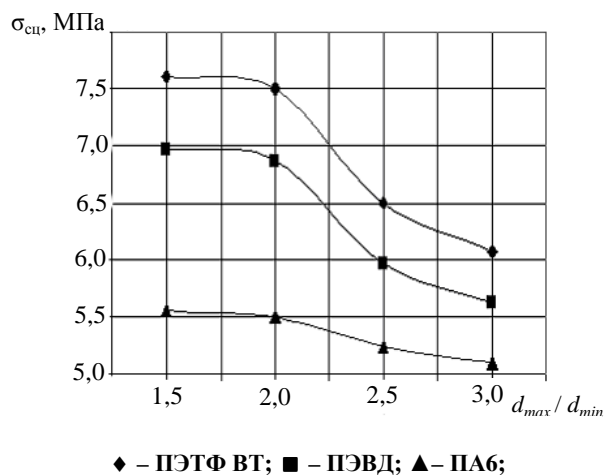


Рисунок 2. – Зависимость прочности сцепления полимерных покрытий от соотношения d_{max}/d_{min} (содержание наполнителя 10 об.%)

При этом приведенные на рисунках 1 и 2 данные показывают, что наибольшей прочностью сцепления обладают ситалл-полимерные покрытия на основе порошка полиэтилентерефталата, что может быть обусловлено более высоким уровнем энергии функциональных групп для этого полимера по сравнению с полиэтиленом ПЭВД и полиамидом ПА-6 [6].

Адгезионная прочность газопламенных полимерных покрытий в значительной степени зависит от дистанции напыления и расхода горючей смеси (давления в камере сгорания), которые являются одними из основных технологических параметров процесса формирования покрытия.

Согласно рекомендациям, приведенным в работах [8; 9; 14], оптимальная дистанция напыления при формировании покрытий порошковыми материалами должна выбираться из условия достижения частицами максимальной температуры, но при этом воздействие самого факела на слой должно быть минимальным во избежание перегрева материала слоя и основы. Исходя из этих соображений дистанция напыления порошков полимеров была выбрана в пределах 100...300 мм.

Результаты исследования зависимости адгезионной прочности полимерных покрытий от дистанции напыления приведены на рисунке 3.

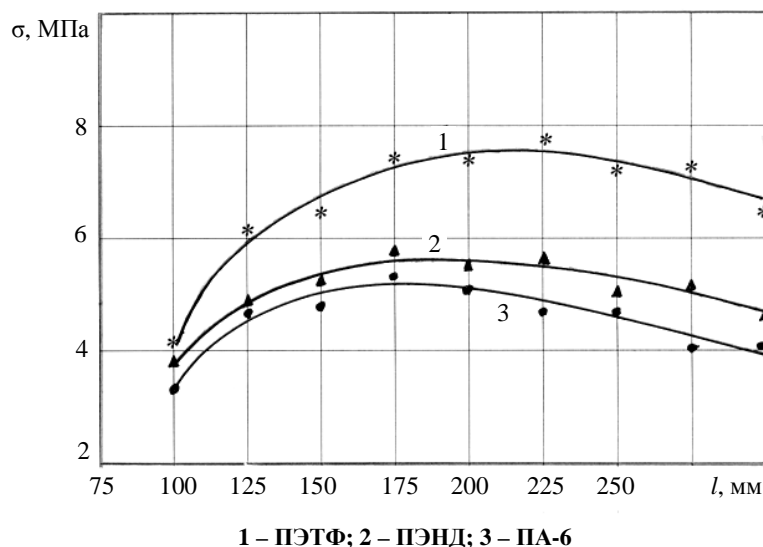


Рисунок 3. – Зависимость прочности сцепления напыленных слоев от дистанции напыления (средний размер частиц ~ 150 мкм)

Проведенный анализ показал, что наиболее высокую прочность сцепления покрытия с основой во всем исследованном диапазоне дистанций напыления имеют покрытия из полиэтилентерефталата, причем дистанция напыления для порошков с размером частиц около 100 мкм должна быть не менее 200...220 мм. Для полиамида ПА-6 и полиэтилена ПЭВД эта величина должна составлять 170...180 мм.

В результате исследования влияния давления горючей смеси в камере сгорания на прочность сцепления покрытия с основой в диапазоне давлений $P = 0,05...0,30$ МПа установлено близкое к прямо пропорциональному увеличению адгезионной прочности покрытий при повышении давления горючей смеси в камере сгорания с максимальными ее значениями на уровне $\sigma_{\text{сц}} = 5,3...7,9$ МПа при $P = 0,30$ МПа. Подобный характер зависимости, вероятно, обусловлен тем, что с повышением давления горючих газов в камере сгорания увеличивается скорость истечения газового потока из сопла горелки [8] и, естественно, возрастают скорость полета и кинетическая энергия частиц порошка. Это, в свою очередь, благоприятно сказывается на характере взаимодействия последних с поверхностью основы и адгезионной прочности напыленных покрытий. Однако повышать давление горючей смеси в камере сгорания горелки выше верхнего уровня выбранного диапазона ($P > 0,30$ МПа) экономически нецелесообразно [8].

Вывод. Показано, что зависимость адгезионной прочности композиционного полимерного покрытия от концентрации микроразмерного наполнителя имеет экстремальный характер, при этом величина критического содержания наполнителя составляет примерно 15 об.%, и введение микроразмерных неорганических наполнителей (ситалл, алюминиевая пудра) в полимерные покрытия на основе порошков ПЭТФ, ПЭВД и ПА-6 способствует увеличению их адгезии к стали на 15...20%.

С точки зрения обеспечения адгезионной прочности покрытия наиболее целесообразно использовать полимерные порошки дисперсностью 150...250 мкм, при этом наиболее высокие показатели прочности сцепления выявлены у покрытий на основе порошка полиэтилентерефталата. Это может быть обусловлено более высоким уровнем энергии функциональных групп в этом полимере по сравнению с полиэтиленом ПЭВД и полиамидом ПА-6.

В результате исследования взаимосвязи режимов газопламенного напыления (дистанция напыления l , давление горючей смеси в камере сгорания P) с адгезионной прочностью напыленных полимерных покрытий $\sigma_{\text{сц}}$ показано, что в исследованном диапазоне указанных технологических параметров ($l = 100...300$ мм, $P = 0,05...0,30$ МПа) наибольшие значения показателя $\sigma_{\text{сц}}$ имеют место для покрытий на основе порошка ПЭТФ при $P = 0,30$ МПа и $l = 200...220$ мм, а для покрытий на основе порошков ПЭВД и ПА-6 при $P = 0,30$ МПа и $l = 170...180$ мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комаров, Г.В. Способы соединения деталей из пластических масс / Г.В. Комаров. – М. : Химия. – 1976. – 286 с.

2. Довгяло, А.В. Композиционные материалы и покрытия на основе дисперсных полимеров. Технологические процессы / А.В. Довгяло, О.Р. Юркевич. – Минск : Навука і тэхніка, 1992. – 256 с.
3. Гартман, Е.В. Свойства покрытий из порошковых композиций на основе полиамидов / Е.В. Гартман, Л.Л. Миронович // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2001. – Т. 6, № 3. – С. 45–47.
4. Комбинированные металлополимерные покрытия и материалы / А.Г. Терхунов [и др.]. – Киев : Техніка. 1983. – 168 с.
5. Липовская, Е.П. Оптимизация адгезионной прочности композиции металл-полимер / Е.П. Липовская, С.И. Пелевин // Техничко-технологіческіе праблемы сервіса. – 2011. – № 1 (16). – С. 32–36.
6. Белый, В.А. Адгезия полимеров к металлам / В.А. Белый, Н.И. Егоренков, Ю.М. Плескачевский. – Минск : Наука и техника, 1971. – 288 с.
7. Басин, В.Е. Адгезионная прочность / В.Е. Басин. – М. : Химия, 1981. – 208 с.
8. Белоцерковский, М.А. Активированное газопламенное напыление покрытий порошками полимеров / М.А. Белоцерковский // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2007. – № 6. – С. 19–23.
9. Белоцерковский, М.А. Повышение адгезии защитных покрытий из вторичных полимеров / М.А. Белоцерковский, А.В. Федаравичус // Сварка и родственные технологии. – 2001. – № 4. – С. 94–97.
10. Влияние наноструктурных наполнителей на структуру и свойства газопламенных покрытий на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена / С.В. Панин [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2006. – № 9. – С. 141–144.
11. Антонова, Н.М. Адгезионная прочность композиционных покрытий с порошком алюминия, дисперсно-упрочненных частицами Zr / Н.М. Антонова // Изв. высш. учеб. заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 2. – С. 52–58.
12. Воронин, И.В. Долговечность адгезионных связей полимерных покрытий / И.В. Воронин, Э.К. Кондрашов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1991. – № 1. – С. 32–36.
13. Андреева, А.В. Адгезия в полимерных композиционных материалах : метод. указания / А.В. Андреева. – Саратов : Саратов. гос. техн. ун-т, 2011. – 26 с.
14. Способ нанесения покрытия порошком термопластичного полимера : пат. BY 8528 / М.А. Белоцерковский, А.В. Голопятин, М.А. Леванцевич, А.М. Гоман. – Опубл. 30.10.2006.

Поступила 05.08.1018

INFLUENCE OF MODES OF APPLICATION OF MODIFIED POLYMER COATINGS ON THEIR ADHESION STRENGTH

G. VARIKOV, K. DROZD, V. ZHORNIK

It is shown that the modification of gas-flame polymer coatings based on poly-ethylene terephthalate (PET), high-pressure polyethylene (HDPE) and polyamide (PA-6) powders with a dispersion of 150...250 microns by inorganic fillers (100...150 microns citall, aluminum powder with a dispersion of 10...20 microns) increases their adhesion to steel by 15...20%. The highest rates of adhesion strength (7,9...8,5 MPa) have coatings based on PET powder. More rational from the point of view of adhesive strength of coatings modes of flame spraying (spraying distance l , the pressure of the combustible mixture in the combustion chamber P) are within: $P = 0,30$ MPa, $l = 200...220$ mm for coatings based on PET powder; $P = 0,30$ MPa, $l = 170...180$ mm for coatings based on LDPE and PA-6 powders.

Keywords: *polymer coatings, flame spraying, microfine filler, spraying modes, adhesion strength.*